

学校编码: 10384

学号: 19320051301937

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

溴代聚苯乙烯阻燃剂的合成与表征

Synthesis and Characterization of Brominated  
Polystyrene Flame Retardant

罗宇太

指导教师姓名: 邹友思 教授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2008年4月

论文答辩时间: 2008年5月

学位授予日期: 2008年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2008 年 4 月

# **Synthesis and Characterization of Brominated Polystyrene Flame Retardant**



A Thesis Presented for Master of Science  
in Xiamen University

by

**Luo Yutai**

**Advisor: Prof. Zou Yousi**

Department of Materials Science and Engineering

Xiamen University, Xiamen, 361005

April 2008

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确的方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版,有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅,有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索,有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密 (    ), 在    年解密后适用本授权书。
2. 不保密 (    )

(请在以上相应括号内打“√”)

作者签名:                      日期:        年        月        日

导师签名:                      日期:        年        月        日

# 目 录

摘 要 .....	I
第一章 绪 论 .....	1
1.1 阻燃剂的发展概况 .....	1
1.1.1 国外阻燃剂发展现状 .....	3
1.1.2 国内阻燃剂发展现状 .....	5
1.1.3 阻燃剂分类及基本要求 .....	5
1.2 溴系阻燃剂 .....	6
1.2.1 国内溴系阻燃剂发展现状 .....	7
1.2.2 反应型溴系阻燃剂 .....	9
1.2.3 聚合型溴系阻燃剂 .....	11
1.3 溴代聚苯乙烯 .....	15
1.3.1 聚苯乙烯苯环溴代法 .....	15
1.3.2 溴代苯乙烯聚合 .....	17
1.3.3 高热稳定性溴代聚苯乙烯新的制备方法 .....	18
1.3.4 国内外溴代聚苯乙烯的研究进展 .....	19
1.4 本论文意义和主要内容 .....	20
参考文献: .....	21
第二章 实验部分 .....	24
2.1 实验试剂及实验仪器 .....	25
2.1.1 实验试剂 .....	25
2.1.2 实验仪器 .....	25
2.2 直接溴化法制备溴代聚苯乙烯 .....	25
2.3 氯化溴溴化法制备溴代聚苯乙烯 .....	26
2.3.1 氯化溴的制备 .....	26
2.3.2 溴代聚苯乙烯的制备 .....	27
2.4 溴代聚苯乙烯溴代度分析 .....	28

2.4.1 单一Br <sup>-</sup> 的分析.....	28
2.4.2 有机溴化物的分析.....	28
2.4.3 称量法.....	29
2.4.4 氧瓶燃烧-法扬司法.....	29
2.4.5 碱熔-汞量法.....	30
2.4.6 连续电位滴定法.....	30
<b>2.5 核磁共振法测定溴代聚苯乙烯溴含量 .....</b>	<b>32</b>
<b>2.6 红外定量工作曲线的建立 .....</b>	<b>34</b>
<b>2.7 热重分析 .....</b>	<b>40</b>
<b>参考文献: .....</b>	<b>42</b>
<b>第三章 结果与讨论.....</b>	<b>43</b>
<b>3.1 催化剂对溴代聚苯乙烯产品的影响 .....</b>	<b>43</b>
3.1.1 还原铁粉对溴代聚苯乙烯的影响.....	43
3.1.2 无水三氯化铝催化剂对溴代聚苯乙烯的影响.....	46
3.1.3 三氯化铈对溴代聚苯乙烯的影响.....	47
3.1.4 催化剂对聚合物热稳定性的影响.....	48
<b>3.2 溴化试剂对溴代聚苯乙烯结构及性能的影响 .....</b>	<b>49</b>
3.2.1 溴素对溴代聚苯乙烯的影响.....	49
3.2.2 氯化溴对溴代聚苯乙烯的影响.....	50
<b>3.3 体系中水分对合成溴代聚苯乙烯的影响 .....</b>	<b>52</b>
3.3.1 脱水剂P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 对以还原铁粉为催化剂合成溴代聚苯乙烯的影响..	52
3.3.2 脱水剂P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 对以无水三氯化铝为催化剂合成溴代聚苯乙烯的影响	53
<b>3.4 主链烷基卤代抑制剂TiCl<sub>4</sub>对溴代聚苯乙烯产品结构和性能的影响 .....</b>	<b>54</b>
<b>3.5 催化剂对溴代聚苯乙烯分子量的影响 .....</b>	<b>58</b>
<b>3.6 工艺流程: .....</b>	<b>59</b>
<b>3.7 重复性实验结果 .....</b>	<b>61</b>
<b>3.8 本研究小试产品与国外产品精细结构比较 .....</b>	<b>61</b>
<b>参考文献: .....</b>	<b>64</b>

---

第四章 结论 .....	65
硕士期间论文发表情况 .....	66
致 谢 .....	67

厦门大学博硕士论文摘要库

## Table of Contents

<b>Abstract</b> .....	II
<b>Chapter I Introduction</b> .....	1
<b>1.1 An overview of flame retardant</b> .....	1
1.1.1 Development of flame retardant abroad.....	3
1.1.2 Development of flame retardant at home.....	5
1.1.3 Classification of flame retardant.....	5
<b>1.2 Brominated flame retardant</b> .....	6
1.2.1 Development of brominated flame retardant at home.....	7
1.2.2 Reaction brominated flame retardant.....	9
1.2.3 Polymeric brominated flame retardant.....	11
<b>1.3 Brominated polystyrene</b> .....	15
1.3.1 Bromination method for benzene ring of polystyrene.....	15
1.3.2 Polymerization of brominated styrene.....	17
1.3.3 Preparation of brominated polystyrene with high thermal stability.....	18
1.3.4 Research development of brominated polystyrene in the world.....	19
<b>1.4 Objective of this dissertation</b> .....	20
<b>References:</b> .....	21
<b>Chapter II Experiment</b> .....	24
<b>2.1 Reagents and instruments</b> .....	25
2.1.1 Reagents.....	25
2.1.2 Instruments.....	25
<b>2.2 Direct bromination method</b> .....	25
<b>2.3 Chloride bromine bromination method</b> .....	26
2.3.1 Preparation of chloride bromine.....	26
2.3.2 Preparation of brominated polystyrene.....	27
<b>2.4 Analysis of bromine content</b> .....	28



2. 4. 1 Analysis of single bromine ion.....	28
2. 4. 2 Analysis of organic bromide .....	28
2. 4. 3 Weighing method.....	29
2. 4. 4 Oxygen flask combustion.....	29
2. 4. 5 Mercurimetric titration .....	30
2. 4. 6 Continue potentiometric titration .....	30
<b>2. 5 <sup>1</sup>H-NMR for the determination.....</b>	<b>32</b>
<b>2. 6 Establishment of infrared quantitative work curve.....</b>	<b>34</b>
<b>2. 7 Thermogravimetric analysis.....</b>	<b>40</b>
<b>References: .....</b>	<b>42</b>
<b>Chapter III Results and discussion.....</b>	<b>43</b>
<b>3. 1 Effect of catalyst on brominated polystyrene.....</b>	<b>43</b>
3.1.1 Effect of reduced iron powder .....	43
3.1.2 Effect of anhydrous aluminum chloride.....	46
3.1.3 Effect of antimony trichloride.....	47
3.1.4 Effect of catalyst on thermal stability of brominated polystyrene .....	48
<b>3. 2 Effect of brominating agent on structure and properties of brominated polystyrene .....</b>	<b>49</b>
3.2.1 Effect of liquid bromine on brominated polystyrene .....	49
3.2.2 Effect of chloride bromine on brominated polystyrene .....	50
<b>3. 3 Effect of moisture content on product .....</b>	<b>52</b>
3.3.1 Effect of P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> on reduced iron powder system .....	52
3.3.2 Effect of P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> on anhydrous aluminum chloride system.....	53
<b>3. 4 Effect of TiCl<sub>4</sub> on structure and properties of brominated polystyrene .....</b>	<b>54</b>
<b>3. 5 Effect of catalyst on molecular weight of polymer.....</b>	<b>58</b>
<b>3. 6 Technological process .....</b>	<b>59</b>
<b>3. 7 Repetive experiment .....</b>	<b>61</b>
<b>3. 8 Comparison of the fine structure of the sample in this study and</b>	

---

foreign product .....	61
References: .....	64
Chapter IV Conclusion .....	65
Published Papers during Postgraduate .....	66
Acknowledgements .....	67

厦门大学博士论文摘要库

## 摘 要

溴代聚苯乙烯 (Brominated polystyrene, BPS) 是一种新型的、添加型高分子阻燃剂, 具有与聚合物相容性好、溴含量高、热稳定性好、性价比高的特点, 现已广泛应用于 PET、PBT、聚苯醚、聚酰胺、聚酰亚胺以及间规聚苯乙烯、不饱和聚酯和环氧树脂等热塑性及热固性塑料。低毒、环保是溴代聚苯乙烯最大的优点, 是多溴联苯和多溴联苯醚类有机小分子阻燃剂的最佳替代产品。

本文以熔融指数为 10 的聚苯乙烯为原料, 以氯仿和 1,2-二氯乙烷为溶剂, 溴素和氯化溴为溴化试剂, 用还原铁粉、无水三氯化铝和三氯化铋作催化剂, 合成溴代聚苯乙烯。以溴代聚苯乙烯的溴含量和产品色泽为主要指标, 研究不同催化剂、体系水分、溴化试剂种类和主链卤代抑制剂四氯化钛 ( $\text{TiCl}_4$ ) 对溴代反应、溴代聚苯乙烯结构和性能的影响, 并利用红外光谱 (FTIR)、核磁共振 ( $^1\text{H-NMR}$ )、热重分析 (TGA)、凝胶渗透色谱 (GPC) 等对产物的结构和性能进行了研究。小试产品的溴代度  $>68\%$ 、外观为白色粉末、热稳定性良好, 其性能达到了同类进口产品, 为中试和工业化生产打下了良好的基础。

首次采用  $^1\text{H-NMR}$  和 FT-IR 联用法建立了溴代聚苯乙烯溴代度的定量测试方法。即根据溴代聚苯乙烯主链上氢和苯环上氢的相对数目与  $^1\text{H-NMR}$  谱图中积分面积的对应关系, 测试溴代聚苯乙烯的绝对溴含量。再采用 FT-IR 对溴代聚苯乙烯进行详细分析, 并根据  $882\text{ cm}^{-1}$  和  $820\text{ cm}^{-1}$  两处吸收峰的吸光度比值与溴代聚苯乙烯样品溴代度之间的关系, 建立了红外定量分析工作曲线, 可快速准确地测定产品的溴代度, 这是本论文的主要创新。

本文的另一创新工作是采用  $^1\text{H-NMR}$  和 FT-IR 等手段研究了主链卤代抑制剂四氯化钛及各种反应条件和产物精细结构的关系。

本课题是与山东汇韬化工有限公司合作的产学研项目。

**关键词:** 阻燃剂, 氯化溴, 溴代聚苯乙烯, 四氯化钛

## Abstract

Brominated polystyrene (BPS) is a new additive polymer flame retardant, having the characteristics of good compatibility with polymer, high bromine content, good thermal stability and high cost-performance. BPS has been widely used in thermoplastic and thermosetting plastics, such as polyethylene terephthalate (PET), polybutylene terephthalate (PBT), polyphenylene oxide (PPO), polyamide (PA), polyimide (PI), syndiotactic polystyrene (SPS), unsaturated polyester and epoxy resin. BPS has the advantage of low toxicity and environmental protection, which is ideal substitute product for polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers.

This paper researched the preparation of brominated polystyrene, which synthesized by polystyrene with melting index of 10 in the halogenated hydrocarbon solvent, such as chloroform or 1,2-dichloroethane, using liquid bromine and chloride bromine as brominating agent in the presence of bromination catalyst, such as reduced iron powder (Fe), anhydrous aluminum chloride ( $\text{AlCl}_3$ ) and antimony trichloride ( $\text{SbCl}_3$ ). The effects of various catalysts, moisture content, brominating agent and backbone halogenation suppression additive (BHSA) on bromination of polystyrene, structure and properties of BPS were investigated, using bromine content and color of BPS as the main index. The structure and properties of BPS were analyzed and characterized by FTIR,  $^1\text{H}$ -NMR, TG and GPC. The bromine content of the sample in this study is more than 68%, the state of it is white powder, and it has the good thermal stability. Its performances reach that of foreign product, it lays good foundation for a pilot test and industrial production.

The test method of quantitative of bromine content of brominated polystyrene was first used by  $^1\text{H}$ -NMR-FTIR. Based on the corresponding relations of the relative number of backbone hydrogen and benzene ring hydrogen and the integral area of the  $^1\text{H}$ -NMR spectrum, the absolute bromine content is tested. The structure of BPS was analyzed through FTIR in detail. On the basis of the relation between the absorbance ratio of the absorption peaks in  $882\text{ cm}^{-1}$  and  $820\text{ cm}^{-1}$  and the bromine

content of BPS, FTIR quantitative analysis working curve was established. This is the major innovation of the paper.

Relationships of backbone halogenation suppression additive (titanium tetrachloride) and various reaction conditions with the fine structure of brominated polystyrene were studied. This is another innovation of this paper.

**Key words:** flame retardant, bromine chloride, brominated polystyrene, titanium tetrachloride

## 第一章 绪 论

阻燃剂是用以提高材料抗燃性,阻止材料被引燃及抑制火焰传播的助剂<sup>[1]</sup>。阻燃剂主要用于阻燃合成和天然高分子材料(包括塑料、橡胶、纤维、木材、纸张、涂料等,但主要是塑料)。含有阻燃剂的材料与未阻燃的同类材料相比,前者不易被引燃,能抑制火焰传播,可以防止小火发展成灾难性的大火,大大降低火灾危险,有助于各种制品安全地使用。例如,电视整机的燃烧试验结果表明,如电视机外壳以UL94 V-0级阻燃的高抗冲聚苯乙烯(HIPS)制造时,则无论引火源为小粒状燃料(质量 0.15 g),还是家用蜡烛(质量 14 g),电视外壳引燃片刻后,火焰即自行熄灭,外壳表面轻微受损(对小粒状塑料)或损伤厚度仅 20 mm(对家用蜡烛)。但电视机外壳以UL94 V-2阻燃级的HIPS制造,则电视机即使接触到小粒状燃料引火源也会燃烧,且火势很快蔓延。

### 1.1 阻燃剂的发展概况

人类研究阻燃剂及阻燃材料的近代历史始自 19 世纪初。1820 年, Gay-Lussac在系统地研究了多种可供实用的、具有阻燃性能的化合物后,发现某些铵盐(如硫酸铵、磷酸铵及氯化铵)及这些铵盐与硼砂的混合物可用来阻燃纤维素织物。1913 年,著名化学家 W. Perkin采用锡酸盐(或钨酸盐)及硫酸铵处理织物,结果使织物获得了较持久的阻燃性能。1930 年,人们发现了卤系阻燃剂(如氯化石蜡)与氧化锑的协同阻燃效应。这三项重要的成果被誉为阻燃技术的三个划时代的里程碑,它们奠定了现代阻燃化学的基础<sup>[1]</sup>。

20 世纪 50 年代后,高分子材料迅猛发展,三大合成材料愈来愈多地应用于国民经济各个部门和人民生活的各个方面,而由于这些材料被引燃而导致的火灾则日益频繁。所以,20 世纪 60 年代起,一些工业发达国家即开始较大规模生产和应用阻燃塑料、阻燃橡胶和阻燃纺织品,并通过一些制造商的自愿行为和国家专门的立法,普遍重视和增加阻燃材料的用量,改善许多材料的阻燃性能,以降低火灾危害性。例如,对在电子—电气工业中用途广泛的 HIPS,当用为电视机、复印机及其他商用设备等的机体材料时,大部分国家均要求是阻

燃的。

近代阻燃剂的发展经历了氯化石蜡/氧化锑阻燃体系、反应型阻燃剂、添加型阻燃剂、膨胀型阻燃剂、无卤阻燃剂、本质阻燃高聚物及聚合物/无机物纳米复合材料等几个阶段。

第二次世界大战期间，军队对阻燃、抗水帆布帐篷的要求，促进了含氯化石蜡、氧化锑和黏结剂阻燃体系的发展，首次采用有机阻燃剂来代替无机盐以阻燃高聚物。此外，氯化石蜡/氧化锑体系也成功地被用于聚氯乙烯和不饱和聚酯，这两种阻燃高聚物都在第二次世界大战期间得到应用。但将氯化石蜡作为不饱和聚酯的阻燃剂时，不仅恶化了不饱和聚酯层压板的物理性能，而且氯化石蜡易渗出，导致材料阻燃性的降低甚至消失。人们很快认识到，反应型阻燃剂对不饱和聚酯可能更适合，它能赋予材料永久的阻燃性。美国 20 世纪 50 年代开发了含反应型阻燃剂海特酸的第一个阻燃聚酯，随后又研制了多种反应型含卤和含磷阻燃剂，如四溴（氯）邻苯二甲酸酐、氯化苯乙烯、二溴苯乙烯、三溴苯乙烯、三溴苯酚、四溴（氯）双酚 A、含溴多元醇、丙烯酸五溴苄酯、五溴苄基溴、含磷多元醇等，它们可应用于一系列缩聚高分子化合物。

20 世纪 60 年代，对一些热塑性塑料提出了阻燃的要求，而氯化石蜡和反应型阻燃剂会使热塑性塑料的结晶性在加工过程中降低或被破坏，因此人们在 20 世纪 60 年代中期开始研发添加型阻燃剂。例如，一种有名的早期添加型阻燃剂 Dechlorane plus（得克隆），它的高熔点、优异的热稳定性和类似填料的性能，不仅能提高基材的热变形温度和抗弯模量，不恶化基材的电气性能和抗水性，而且在高温下和潮湿环境中也基本不渗出。后来，人们又陆续开发了很多阻燃效率更高的溴系阻燃剂。从 20 世纪 60 年代至今，添加型阻燃剂一直是阻燃领域的主力军，其耗量占有机阻燃剂 85% 左右。最重要的添加型阻燃剂是溴系阻燃剂，其次是氯系和磷系阻燃剂。广泛用于阻燃高聚物的无机填料型阻燃剂是氢氧化物，其中用量最大的是三水合氧化铝。

炭的极限氧指数（LOI）很高（65%），这导致人们研制了一种新的阻燃体系——膨胀型阻燃剂（IFR）。IFR 可用于多种易燃聚合物，能催化裂解高聚物骨架为炭层，或本身含有炭组分。采用 IFR，不仅可使材料达到一定阻燃级别，而且可减少材料燃烧时放出的烟量及消除卤化氢。1938 年，公布了第一个膨胀

阻燃涂料的专利，但在聚合物中采用 IFR 则是近期的事。自 20 世纪 80 年代，IFR 由于顺应环境要求而得到迅速发展。

从 1986 年起，卤系阻燃剂遇到了 Dioxin 问题的困扰。基于保护生态环境和人类健康出发，人们开始积极开发和使用在“生产—运输—贮存—再生—回收”这一循环中对环境无害的阻燃剂，且阻燃剂无卤化的呼声日高，一些跨国的阻燃高分子材料供应商也开始向市场提供无卤阻燃塑料。目前由一些著名溴系阻燃剂制造商（如美国的雅宝公司、大湖公司，以色列的死海溴化物公司等）联合成立的“溴系产品科学与环境论坛（BSEF）”正在积极工作，以期能对溴系阻燃剂的性能和使用作出正确评价。从长远发展来看，阻燃高分子材料应向低毒、低烟、无卤化的方向发展。

阻燃领域内另一个新成就是新型本质阻燃聚合物和聚合物/无机物纳米复合材料的开发。所谓本质阻燃高聚物，是指那些由于特有化学结构而本身具有良好阻燃性的高聚物。近年来人们研制了一些新的本质阻燃高聚物，如芳香族酰胺—酰亚胺聚合物等，特别引人注目的是一类含 DOPO（9,10-二氢-9-氧-10-磷杂菲-10-氧化物）及其衍生物的本质阻燃高聚物，如环氧树脂及线型聚酯，其中有些已得到应用。

聚合物/无机盐纳米复合材料是 20 世纪 80 年代中期才出现的一类新型材料，对其阻燃性的研究则是近十几年的事。这类材料含纳米无机物（主要是层状硅酸盐中的蒙托土）3~8%时，其释热速度及质量损失速度比基材有大幅度（30~70%）的降低，但对材料的氧指数及 UL94 阻燃性则改善不大。

### 1.1.1 国外阻燃剂发展现状

从对阻燃剂及阻燃材料的要求而言，从 20 世纪 70 年代至今，也经历了 4 个阶段。在 20 世纪 70 年代，只要求防火（即阻燃）；80 年代则同时要求防火及抑烟；90 年代又要求低毒；至 21 世纪，更加上了环保方面的其他要求，如表 1 所示。



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库